

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/098757 A1

(51) 国際特許分類: **H01S 5/323**, H01L 33/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12969
(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 11 日 (11.12.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
10/147,318 2002 年 5 月 17 日 (17.05.2002) US
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アン
モノ・スプウカ・ジ・オグラニチョノン・オドポ
ヴィエドニアウノシツィオン (AMMONO SP.ZO.O.)

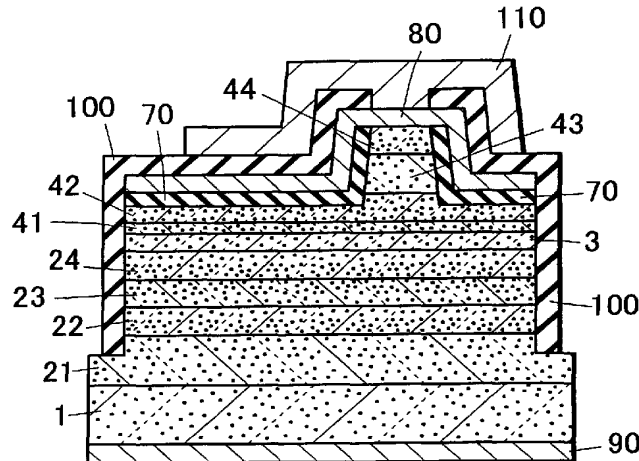
[PL/PL]; 00-377 ワルシャワ チェルヴォネゴ・クシ
ジャ 2 / 3 1 番 Warsaw (PL). 日亜化学工業株式会社
(NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島
県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ドヴィリニ
スキ ロベルト (DWILINSKI, Robert) [PL/PL]; 01-875
ワルシャワ ウーリツァ・ズグルポヴァニャ・ジ
ミヤ 2 3 / 1 2 番 Warsaw (PL). ドラジニスキ ロマ
ン (DORADZINSKI, Roman) [PL/PL]; 02-793 ワルシャ
ワ ウーリツァ・ベルグラズカ 4 / 1 1 5 番 Warsaw
(PL). ガルチニスキ イエジ (GARCZYNSKI, Jerzy)
[PL/PL]; 05-092 ウオミヤンキ ウーリツァ・パチニ
スキェゴ 2 0 / 7 番 Lomianki (PL). シェシュプトフ
スキ レシェック (SIERZPUTOWSKI, Leszek) [PL/US];
07083-7944 ニュージャージー州 ユニオン ハンティ

[続葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING ELEMENT STRUCTURE HAVING NITRIDE BULK SINGLE CRYSTAL LAYER

(54) 発明の名称: 窒化物バルク単結晶層を有する発光素子構造



(57) Abstract: A high-output nitride light emitting element having an active layer between an n-type nitride semiconductor layer and a p-type nitride semiconductor layer, wherein the nitride semiconductor layer has a nitride semiconductor layer containing gallium formed by supercritical ammonia method.

(57) 要約:

高出力タイプの窒化物発光素子を提供するもので、n型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層との間に、活性層を含む窒化物発光素子において、

上記窒化物半導体層中に超臨界アンモニア法を用いて形成されたガリウム含有窒化物半導体層を有する発光素子である。



WO 03/098757 A1



ングトン・ロード304番 NJ(US). 神原 康雄 (KAN-BARA, Yasuo) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 石井 久夫, 外 (ISHII, Hisao et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,

TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

窒化物バルク単結晶層を有する発光素子構造

5 技術分野

本発明は、超臨界アンモニアを用いて形成される単結晶窒化物層をレーザ構造等の発光素子の基板または中間層として用いる構造に関するものである。

背景技術

窒化物半導体レーザにおける導波路の欠陥は、非輻射再結合の原因となり、理想的には、導波路における欠陥密度はレーザの機能上、 $10^6/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10^4/\text{cm}^2$ 以下の欠陥密度が求められる。しかしながら、現状では気相エピタキシャル成長法（MOCVDおよびHVPE）を用い、しかもサファイア、SiCなどの異種基板上に成長させる関係上、繰り返しELOG（Epitaxial lateral overgrowth）法を用いても欠陥密度の減少は $\sim 10^6/\text{cm}^2$ が限度である。

また、サファイア、SiC上へ窒化物半導体から成る発光素子をクラックなしで成長させるには、サファイア、SiC上へ欠陥密度を低減した窒化物半導体を薄膜で成長させる必要がある。上記サファイア等の基板上に厚膜の窒化物半導体を成長させれば基板が大きく反るためクラックの発生確率が高くなるからである。しかしながら、気相エピタキシャル成長法では欠陥密度を低減させ、しかも薄膜で形成される窒化物半導体は実現されていない。

このように、気相成長法により窒化物半導体発光素子（特にレーザ素子）の層形成には限界がある。他方、発光ダイオードにおいてもより高輝度高出力とする場合、基板および中間層の結晶欠陥は重大な問題となることが予測される。

25 発明の開示

したがって、本発明の第1の目的は、成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、現状の気相成長でなく、超臨界状態のアンモニアを用いて形成されたガリウム含有窒化物半導体層を有する発光素子構造を形成することにある。上記ガ

リウム含有窒化物半導体層を超臨界状態のアンモニアを用いて発光素子の一層として形成することにより、該ガリウム含有窒化物半導体層上に形成される層の結晶性を回復させることができる。

また、本発明の第2の目的は、上記成長基板を超臨界アンモニア中で形成されたガリウム含有窒化物のバルク単結晶とすることにより、低欠陥密度の基板とすることができる。そのため、該基板上に形成される窒化物半導体素子も低欠陥密度の窒化物半導体とすることができる。具体的には $10^6/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは、 $10^4/\text{cm}^2$ 以下の低欠陥密度の成長基板を形成し、その基板上に非輻射再結合の原因となる結晶欠陥の少ない発光素子（レーザ構造等）を形成することにある。

さらに、本発明の第3の目的はレーザ素子等の発光素子構造において、超臨界状態アンモニアを用いて形成される高抵抗の層を電流狭窄層として有する発光素子構造を提供するものである。

本発明者らは、超臨界状態アンモニアを用いてガリウム含有窒化物を再結晶させる技術（以下、AMMONO法という）を用いれば、MOCVD気相成長法に比較して、著しくGa/NH₃比を向上（20倍以上）させることができ、しかも1000℃以上で行われる窒化物の気相成長法に比して極めて低温（600℃以下）で、低欠陥密度のバルク単結晶が得られることを見いだした。該ガリウム含有窒化物は薄膜成長であっても、低欠陥密度化や結晶性の回復を実現できる。そして、従来の気相成長法では決して得ることができなかったA面またはM面をエピ成長面とすることが可能な単結晶基板が得られることを見出した。

すなわち、第1の発明は、ガリウム含有窒化物の単結晶基板と、その基板上に気相成長法で形成される、成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、上記発光素子中の層をInAlGa_xNやInGa_xN、AlGa_xN等の4元混晶や3元混晶で積層することで低下する結晶性を回復させるガリウム含有窒化物半導体層を形成するものである。また、窒化物半導体の積層中に新たに発生する欠陥や不純物ドーパにより低下する結晶性を回復することができる。前記ガリウム含有窒化物半導体層を形成することで該層上の欠陥密度を $10^6/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10^4/\text{cm}^2$ 以下であるエピタキシャル成長面とすることを特徴とするもので

ある。

特に、Inを含む窒化物半導体からなる活性層を劣化させない温度で前記ガリウム含有窒化物を成長させる必要がある。気相成長では、1000℃の成長温度が必要であるが、AMMONO法では窒化物の成長温度が600℃以下、より好ましくは550℃以下であるので、単結晶のGaNまたはAlGaN層をInを含む活性層を劣化させることなく、活性層上に成長させることができる。Inを含む窒化物半導体からなる活性層は通常成長温度900℃で成長させるので、その成長温度以下の温度であれば、上記活性層が分解等により損傷を受けない。しかも、数 μm 以下、好ましくは数百Å以下の薄膜で結晶性を回復し、欠陥密度を低減できるため、レーザ素子等に応力を与えない。

また、第2の発明は、上記成長基板が、超臨界アンモニア法を用いて形成されたガリウム含有窒化物のバルク単結晶とするものである。これにより、上記第1の発明との組み合わせで、より欠陥密度を低減した発光素子を得ることができる。上記成長基板はガリウム含有窒化物のバルク単結晶のA面、M面、R面、C面、 $\{1-10n$ (n は自然数) $\}$ 、 $\{11-2m$ (m は自然数) $\}$ から選ばれる面を少なくとも表面に有する発光素子構造にある。

本発明によれば、AMMONO法を利用して図示のような窒化物バルク単結晶を形成することができるから、これから六方晶のC軸に平行なエピタキシャル成長のためのA面またはM面を切り出すことができる（図9参照）。現状では100 mm^2 の面積を有することによりデバイス構成に必要なエピタキシャル成長を行うことができる。A面およびM面はC面に比し分極がない（non-polar）ので、ガリウム含有窒化物のA面またはM面を素子の積層面とすれば、発光のレッドシフト、再結合の低下および閾値電流の上昇の原因など性能劣化の原因のないレーザ素子を提供することができる。本発明の窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のA面上に形成されると、レーザ素子の活性層に分極作用を与えず、しかも共振器出射面がM面となり、M面上にM面端面膜が形成され、へき開に有利である。前記窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のM面上に形成されると、活性層に分極作用が及ばず、しかも共振器出射面に極性のないA面端面膜を形成することができる。

本発明において、成長基板とはその全体がガリウム含有窒化物で形成されている場合だけでなく、異種基板上にガリウム含有窒化物を成長させた複合基板（テンプレート）を含む。異種基板上に超臨界アンモニア中でガリウム含有窒化物を成長させるには異種基板上にGaN、AlNまたはAlGaNの層を予め形成してこの上にガリウム含有窒化物を成長させる方法が採用される。

第3の発明は、成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、超臨界アンモニア法を用いて形成された高抵抗の単結晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる層を電流狭窄層として有することを特徴とする発光素子構造にある。これにより、レーザ素子ではリッジを形成することなく電流の流れる位置を制限させ、電流閉じ込めを行うことができる。Alの混晶を高くすることで屈折率が下がり、光閉じ込め効果も有する。そのため、好ましくはAlNを電流狭窄層とする。

本発明においては、通常、上記単結晶層がノンドープの単結晶で形成される。AlGaN層は厚さ方向混晶比が均一でなく、形成初期の混晶比から減少する傾向を示しても本件電流狭窄層としての機能には支障はない。また、かかる層は数～数十nmの薄層でその機能を達成することができるから、AMMONO法の適用にあつては、ミネライザーとしてNaやK、Li等のアルカリ金属、アルカリ金属化合物（アジド、アミド、イミド、アミドイミド、水素化物）を用いる。なお、AMMONO法適用初期における超臨界アンモニアとの接触による溶解を考慮して上記電流狭窄層の下層は通常より膜厚をやや大きくするのが好ましい場合がある。また、AMMONO法を利用して上記電流狭窄層やガリウム含有窒化物半導体層を形成する場合は、それ以外の部分に、超臨界アンモニアに対して溶解度が同等または低いマスクを形成しておくのが好ましい。このマスクを形成することで溶解性の強い超臨界アンモニア中において窒化物半導体の他の層、特に活性層が端面から溶解することを抑制することができる。前記マスクは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステン、銀から成る群から選ばれるのがよい。これらのマスク材は超臨界アンモニア中でGaNに比べて安定であるため、該マスク材で覆われた領域のコンタクト表面では溶解を抑制することができる。マスクは後工程でリッジの形成時には除去が容易である。

なお、本明細書で、超臨界アンモニアを使用したAMMONO法とは、超臨界状態のアンモニア中で窒化ガリウム系化合物が負の溶解度曲線を示すことを利用した窒化物半導体の成長方法で、ポーランド出願（P-347918号およびP-350375号）およびPCT出願（PCT/IB02/04185）に詳細が記載してあり、当業者は以下の要約および実施例を参照して容易に本件発明を実施することができる。

本発明において、ガリウム含有窒化物又は窒化物は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ （ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1$ ）のように定義される。

さらに、用途に応じてドナー、アクセプタまたは磁気性のドーブを含有できる。例えば、n型窒化物半導体層の一部に上記ガリウム含有窒化物半導体層を形成するにはドナーをドーブしてn型化させ、p型窒化物半導体層の一部にガリウム含有窒化物半導体層を形成するにはアクセプタをドーブしてp型化させる。また、成長基板を導電性基板とすれば、電極対向構造のレーザ素子（図1）やLED素子（図4）を形成することができる。これにより、大電流の投入が可能となる。

超臨界溶媒は以下のように定義され、 NH_3 またはその誘導体を含み、ミネライザーとしてアルカリ金属イオン、少なくともリチウム、ナトリウムまたはカリウムのイオンを含有する。他方、ガリウム含有フィードストックは主にガリウム含有窒化物またはその前駆体で構成され、前駆体はガリウムを含有するアジド、イミド、アミドイミド、アミド、水素化物、金属間化合物、合金および金属ガリウムから選らばれ、以下のように定義される。

本発明において、成長基板を形成するためのシードはHVPEで製造したGaNまたはAMMONO法で自発成長によりオートクレープ壁面に成長した結晶、フラックス法で得られる結晶、高圧法で得られる結晶を用いることができる。異種シードとしては、 a_0 軸の格子定数が2.8~3.6であるシード面であって、その上に窒化物半導体を表面欠陥密度 $10^6/\text{cm}^2$ 以下で形成したものが好ましい。具体的に、体心立方結晶系のMo、W、六方最密充填結晶系の $\alpha\text{-Hf}$ 、 $\alpha\text{-Zr}$ 、正方晶系ダイヤモンド、WC構造結晶系WC、 W_2C 、ZnO構造結晶系SiC特に $\alpha\text{-SiC}$ 、Ta₂N、Nb₂N、AlN、六方晶（ $P6/mmm$ ）系AgB₂、AuB₂、HfB₂、ZrB₂、六方晶（ $P6_3/mmc$ ）系 $\gamma\text{-Mo}$

C、 ϵ -M b N、Z r B₂から選ばれる。異種シードの場合は、表面特性を結晶成長に適当な形態とするべく、G a 極性、N極性を持つように、G a 照射、NH₃処理、Oプラズマ処理を適宜行なうべきである。また、表面清浄化のためにH C l 処理、H F 処理をも適宜行なうべきである。或いは気相成長法でG a N、A l N層を異種シード上に形成してAMMONO法での結晶化を促進することができる。以上より、シード上に成長したガリウム含有窒化物はシードから剥離され、成長基板とするために研磨やワイヤーソーによりウェハー化される。

本発明において、ガリウム含有窒化物の結晶化は100～800℃範囲で行うことができるが、好ましくは300～600℃、より好ましくは400～550℃温度で行われるのがよい。また、ガリウム含有窒化物の結晶化は100～10000barで行うことができるが、好ましくは1000～5500bar、より好ましくは1500～3000barの圧力で行われるのがよい。

超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフィードストック及びガリウム含有窒化物の特定溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比は1：200～1：2であるが、好ましくは1：10.0～1：5、より好ましく1：20～1：8の範囲以内に管理するのがよい。

なお、本発明は、アンモノ塩基性 (ammono-basic) を付与する1種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、ガリウム含有窒化物の単結晶成長を得る、アンモノ塩基性結晶成長技術に関するものであり、極めてオリジナリティの高い技術であるため、本件発明において使用される以下の用語は、以下の本件明細書で定義された意味に解すべきである。

ガリウム含有窒化物とは、少なくとも構成要素として少なくともガリウムと窒素原子を含む化合物で、少なくとも二元化合物G a N、三元化合物A l G a N、I n G a Nおよび4元化合物A l I n G a Nを含み、上記アンモノ塩基性結晶成長技術に反しない限り、ガリウムに対する他の元素の組成範囲は変わりうる。

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶とは、MOCVDまたはHVPE等のエピ成長方法によりLED又はLDのような光および電子デバイスを形成することができるガリウム含有窒化物単結晶基板を意味する。

ガリウム含有窒化物の前駆物質とは、少なくともガリウム、要すればアルカリ金属、XIII族元素、窒素および／又は水素を含む物質またはその混合物であって、金属Ga、その合金または金属間化合物、その水素化物、アミド類、イミド類、アミドイミド類、アジド類であって、以下に定義する超臨界アンモニア溶媒に溶解可能なガリウム化合物を形成できるものをいう。

ガリウム含有フィードストックとは、ガリウム含有窒化物またはその前駆物質をいう。

超臨界アンモニア溶媒とは、少なくともアンモニアを含み、超臨界アンモニア溶媒はガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを含むものと理解する。

ミネライザーとは、超臨界アンモニア溶媒にガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオン(Li, K, Na, Cs)を供給するものをいう。具体的には、Li, K, Na, Cs, LiNH₂, KNH₂, NaNH₂, CsNH₂, LiH, KH, NaH, CsH, Li₃N, K₃N, Na₃N, Cs₃N, Li₂NH, K₂NH, Na₂NH, Cs₂NH, LiNH₂, KNH₂, NaNH₂, CsNH₂, LiN₃, KN₃, NaN₃, CsN₃から成る群から選ばれる少なくとも1つである。

AMMONO法におけるガリウム含有フィードストックの溶解とは、上記フィードストックが超臨界溶媒に対し溶解性ガリウム化合物、例えばガリウム錯体化合物の形態をとる可逆性または非可逆性の過程をいい、ガリウム錯体化合物とはNH₃又はその誘導体NH₂⁻、NH²⁻のような配位子がガリウムを配位中心として取り囲む錯体化合物を意味する。

超臨界アンモニア溶液とは、上記超臨界アンモニア溶媒とガリウム含有フィードストックの溶解から生ずる溶解性ガリウム化合物を含む溶液を意味する。我々は実験により、十分な高温高压では固体のガリウム含有窒化物と超臨界溶液との間に平衡関係が存在するを見出しており、したがって、溶解性ガリウム含有窒化物の溶解度は固体のガリウム含有窒化物の存在下で上記溶解性ガリウム化合物の平衡濃度と定義することができる。かかる工程では、この平衡は温度および／または圧力の変化によりシフトさせることができる。

ガリウム含有窒化物は超臨界アンモニア中で溶解度の負の温度係数を示すが、それは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の減少関数

(monotonically decreasing function) で表されることを意味し、同様に、溶解度の正の圧力係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の増加関数で表されることを意味する。我々の研究では、超臨界アンモニア溶媒におけるガリウム含有窒化物の溶解度は少なくとも 300 から 550℃ に渡る温度領域、そして 1 から 5.5 Kbar の圧力範囲で負の温度係数および正の圧力係数として現れる事を見出している。

ガリウム含有窒化物の結晶化には、超臨界アンモニア溶液の過飽和状態を必要とするが、その過飽和とは、上記超臨界アンモニア溶液中での可溶性ガリウム化合物の濃度が平衡状態の濃度、すなわち溶解度より高い事を意味する。閉鎖系ではガリウム含有窒化物の溶解の場合、このような過飽和は溶解度の負の温度係数または正の圧力係数に従い、温度の増加または圧力の減少により到達させることができる。

超臨界アンモニア溶液におけるガリウム含有窒化物は低温度の溶解領域から高温度の結晶化領域への化学輸送が重要であるが、その化学輸送とは、ガリウム含有フィードストックの溶解、可溶性ガリウム化合物の超臨界アンモニア溶液を通しての移動、過飽和超臨界アンモニア溶液からのガリウム含有窒化物の結晶化を含む、連続工程をいい、一般に化学輸送工程は温度勾配、圧力勾配、濃度勾配、溶解したフィードストックと結晶化した生成物の化学的又は物理的に異なる性質などの、ある駆動力により行われる。本件発明方法によりガリウム含有窒化物のバルク単結晶をえることができるが、上記化学輸送は溶解皇帝と結晶化工程を別々の領域で行い、結晶化領域を溶解領域より高い温度に維持することにより達成するのが好ましい。

シードとは上述したように、本発明ではガリウム含有窒化物の結晶化を行う領域を提供するものであり、電流狭窄層を形成する表面を露出したレーザー素子や LED 素子である。また、成長基板を形成するためのシードには、該シードは結晶の成長品質を支配するので、品質の良いものが好ましい。

自発的結晶化 (Spontaneous crystallization) とは、過飽和の超臨界アンモ

ニア溶液からガリウム含有窒化物の核形成 及び成長がオートクレーブ内でいずれのサイトにも起こる、望ましくない工程をいい、シード表面での異なる方向性の成長 (disoriented growth) を含む。

シードへの選択的結晶化とは、自発的成長なく、結晶化がシード上で行われる工程をいう。バルク単結晶の成長には欠かせない実現すべき工程であり、本発明ではAMMONO法を適用して上記ガリウム含有窒化物半導体層、電流狭窄層、成長基板を形成するための条件の1つでもある。

オートクレーブとは形態を問わず、アンモノ塩基性結晶成長を行うための閉鎖系反応室をいう。

なお、本件発明の実施例ではオートクレーブ内の温度分布は超臨界アンモニアの存在しない、空のオートクレーブで測定したもので、実際の超臨界温度ではない。また、圧力は直接測定をおこなったか最初に導入したアンモニアの量およびオートクレーブの温度、容積から計算により決定したものである。

上記方法を実施するにあたっては、以下の装置を使用するのが好ましい。すなわち、本発明は超臨界溶媒を生成するオートクレーブを有する設備であって、前記オートクレーブには対流管理装置が設置され、加熱装置または冷却装置を備えた炉ユニットを特徴とする。

上記炉ユニットは、オートクレーブの結晶化領域に相当する、加熱装置を備えた高温領域およびオートクレーブの溶解領域に相当する、加熱装置または冷却装置を備えた低温領域を有する。対流管理装置は、結晶化領域と溶解領域を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフルの一枚又は数枚で構成される。オートクレーブ内には、フィードストックを溶解領域に、シードを結晶化領域に配置し、と領域間の超臨界溶液の対流を管理装置によって設定するように構成される。溶解領域は横型バッフルの上位に、結晶化領域は横型バッフルの下位にある。

かかる方法について、要約すると、上記負の溶解度曲線とは反応系内において、高温領域における窒化物半導体の溶解度が低く、低温領域は窒化物半導体の溶解度が高いことを意味し、オートクレーブ中において高温領域と低温領域を形成してその温度差を適切に管理すると、低温領域では窒化物の溶解が生じる一方、高温領域では窒化物の再結晶が起き、低温領域から高温領域に対流を行わせること

により高温領域で窒化物を所定の濃度に維持し、窒化物成長をシード上に選択的に行うものである。また、オートクレイブ反応系内におけるアスペクト比（縦方向幅／横方向幅）は10以上であることが対流を止めないため好ましい。オートクレイブの縦方向を基準にして、上記バッフルは1／3～2／3の位置に配置される。バッフルの開講率はオートクレイブの断面積の30％以下とすることで自発成長を抑制することができる。

したがって、上記ウェハは上記オートクレーブ反応系内において高温領域に配置され、フィードストックは低温領域に配置される。これにより、まず低温領域のフィードストックが溶解し、過飽和状態を形成する。次に反応系内では対流が起こり、溶解したフィードストックは高温領域に流れる。この高温領域は溶解度が低いため、溶解したフィードストックはシードであるウェハ上に再結晶する。この再結晶によって、本発明はバルク単結晶層を形成する。また、この方法は窒化物半導体の気相成長のような900℃以上で窒化物半導体を成長させるのではなく、600℃以下、より好ましくは550℃以下の低温で窒化物半導体を成長させることが特徴であるため、高温領域に配置されたウェハのInを含む活性層は熱による分解は発生しない。

上記フィードストックには単結晶層の組成によって変るが、GaNで形成する場合は一般に、GaN単結晶または多結晶を用いるか、またはGaNの前駆体やGaメタルを用い、一旦GaN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。GaNはHVPE法やMOCVD法の気相成長法によって形成されたものやAMMONO法、フラックス法や高圧法によって形成されたもの、GaN粉体をペレット化したものを用いることができる。GaNの前駆体にはガリウムアジド、ガリウムイミド、ガリウムアミドまたはこれらの混合物を用いることができる。AlNの場合は、GaNと同様にAlN単結晶または多結晶を用いるか、またはAlNの前駆体やAlメタルを用い、一旦AlN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。AlGaNの場合は、AlNとGaNの共晶であるから、両者のフィードストックを適宜混合して用いるが、メタルと単結晶または多結晶（例えば、AlメタルとGaN単結晶または多結晶）を用い、好ましくはミネライザーを2種以上用いるなどにより所定の組成

を得ることが可能である。

上記ミネライザーには、アルカリ金属（L i、N a、K、C s）または、アルカリ金属錯体（アルカリ金属アジド、アルカリ金属アミド、アルカリ金属イミド）を用いることができる。ここで、前記アルカリ金属はアンモニアとのモル比が1：200～1：2であって、好ましくはL iを用いる。L iは溶解度が低いミネライザーであるため、窒化物半導体素子の露出面が溶解することを抑制することができ、しかも自発成長が起こりにくく、数～十nm程度の薄い層形成に都合が良い。

10 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る窒化物半導体レーザ素子の端面切断図である。

図2A～2Eは、本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

図3A、3Bは、本発明に係る窒化物半導体レーザ素子の端面切断図である。

15 図4A～4Fは、本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

図5は、本発明に係る窒化物半導体LED素子の断面図である。

図6は、本発明に係る窒化物半導体LED素子の図である。

図7は、本発明に係る窒化物半導体LED素子の図である。

20 図8は、本発明に係る窒化物半導体LED素子の図である。

図9はバルク単結晶からc軸に平行なA面（A－P l a n e）を切り出し、出射端面側をM面（M－P l a n e）とする基板の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、本発明に係る実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る半導体レーザの断面図で、成長基板1上にn型窒化物半導体層2とp型窒化物半導体層4とが積層され、その間に、Inを含む窒化物半導体からなる単一、または多重量子井戸構造の活性層3が形成されている。これにより、近紫外から可視光の緑色までの波長領域（370nm以上550nm以

下) で発光効率に優れたレーザ素子が得られる。n型窒化物半導体層2は、n-
コンタクト層21、InGa_Nクラック防止層22、n型AlGa_Nクラッド層
23及びn型Ga_N光ガイド層24とからなる。なお、前記n-コンタクト層2
1とクラック防止層22は省略可能である。p型窒化物半導体層4はキャップ層
41、p型AlGa_N光ガイド層42、p型AlGa_Nクラッド層43、p-G
a_Nコンタクト層44からなる。ここで、本発明ではn型窒化物半導体層2、又
はp型窒化物半導体層4中に超臨界アンモニア法を用いて形成されたガリウム含
有窒化物半導体層を有する。前記成長基板1はバルク単結晶からなり、転位欠陥
が $10^4/\text{cm}^2$ 程度と極めて低いので、低減層としてのELO層やピット低減を
目的としたAlGa_N層、バッファ層を介することなく、n-コンタクト層2
1を形成している。前記成長基板を導電性基板としてn電極を成長基板下に形成
することで、p電極とn電極とは対向電極構造をしている。前記実施態様では、
半導体レーザ素子の共振器は上記活性層3とp型層およびn型層の光ガイド層2
4、42、またキャップ層41から構成されている。

以下、本実施の形態に係る窒化物半導体レーザ素子の代表的な製造方法を説明
する。

図2A～Eは成長基板に導電性を示すGa_N基板を用い、該C面上にレーザ構
造を形成し、該基板下にはn電極を形成する工程を示し、

図4A～Eは図3に示すGa_N基板のA面上にレーザ構造のn型窒化物半導体
層2、活性層3、第1のp型窒化物半導体層4Aを形成後、電流狭窄層5を超臨
界アンモニア法を用いて形成後に第2のp型窒化物半導体層4Bを成長する。次
に、窒化物半導体層を成長後、第2のp型窒化物半導体層4B上にp電極を形成
し、成長基板下にn電極を形成することでレーザ素子を形成する工程を示す。

図2に示す第1の方法では、まず、導電性の成長基板1を準備する(図2A)。
そのC面上にn型窒化物半導体層2、すなわちn-コンタクト層21、クラック
防止層22、n型クラッド層23及びn型光ガイド層24、次いで活性層3、p
型窒化物半導体層4、すなわち保護層41、p型光ガイド層42、p型クラッド
層43、pコンタクト層44を順次成長させたウェハを準備する(図2B)。本
発明では、上記n型窒化物半導体層、及び/又はp型窒化物半導体層中に超臨界

アンモニア法を用いて形成したガリウム含有窒化物半導体層を介することで、レーザー素子の結晶性を回復させることができる。ここで、成長基板を使用するので、低温バッファ層やELO層を介してn型窒化物半導体層2を成長させることなく、エピ層の欠陥を低減させることができる。また、n-コンタクト層21やクラック防止層22は省略可能である。

次に、上記ウェハをエッチングによってリッジを形成する。その後、リッジを覆うように埋め込み層70を形成した後、p電極80を形成する。光導波を行うリッジストライプは共振器方向に形成される。リッジの幅は1.0~20 μ mであって、リッジの深さはp型クラッド層またはp型ガイド層まで到達している。埋め込み層70は、SiO₂膜やZrO₂膜等からなる。リッジの最上部のp型コンタクト層43に接触するようにpオーミック電極80は形成される。前記リッジの数は単数だけでなく、複数形成してマルチストライプ型レーザ素子とすることもできる。次に、p-パット電極を形成する。さらに、SiO₂とTiO₂とを交互に形成しパターンニングしてレーザ発振のための反射膜として機能するように形成する。最後に、ウェハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。以上のようにして窒化物半導体レーザ素子を作製することができる（図2E、図1）。

図4A~Eは電流狭窄層を有するレーザー素子の製造方法として、図9に示すようにバルク単結晶から、基板として成長基板1のA面を切り出して用い、出射端面をM面としてへき開によりレーザ素子を得る工程を示す。この成長基板1上にn型窒化物半導体層2、活性層3の順に形成する。次に、第1のp型窒化物半導体層4Aを形成する（図4A）。同一部材には同一番号を付して説明を省略する。次に、エッチングにより第1のp型窒化物半導体層4Aを凸形状とする（図4B）。その後、電流狭窄層5を超臨界アンモニア法を用いてガリウム含有窒化物半導体層により形成する（図4C）。さらに第2のp型窒化物半導体層4Bを形成する（図4D）。次に第2のp型窒化物半導体層4Bに接触するようにpオーミック電極80を形成する。次に、成長基板1下にn電極90を形成する（図4E）。次に、p-パット電極110を形成する。次に、出射端面をへき開により形成する。これにより、ウェハはバー状になる。その後、出射端面に端面膜

を形成してもよい。これをへき開してレーザ素子を作製することができる。電流狭窄層 5 は p 型窒化物半導体層側にあってもよく（図 3 A）、n 型窒化物半導体層側にあってもよい（図 3 B）。

上記電流狭窄層 5 の形成には AMMONO 法を適用して 500℃ から 600℃ の低温で単結晶の AlGaIn 層を形成することができる。この場合、In を含む活性層を劣化させることがなく、p 型窒化物層まで形成することができる。

図 5 は、超臨界アンモニア法で得られるガリウム含有窒化物半導体層を有する LED 素子を形成した場合を示す。

低温成長バッファ層を形成することなく、導電性の成長基板 201 上に直接、上記ガリウム含有窒化物半導体層 202 を形成した後、アンドープ GaN/Si ドープ GaN/アンドープ GaN の変調ドープ層 203 および超格子層 204 を介して InGaIn 井戸層/GaN 障壁層からなる活性層 205 が形成される。活性層 205 の上側に、p クラッド層 206、ノンドープ AlGaIn 層 207、p-コンタクト層 208 を順に形成することにより LED を形成している。なお、p-コンタクト層 208 上には p 電極 209 を形成し、成長基板 201 下には n 電極 210 を順に形成する。

上記変調ドープ層 203 および超格子層 204 に代えて本件発明に係る上記ガリウム含有窒化物半導体層 202 を形成し、下側の片面に上記 n-コンタクト層を形成してもよい。また、上側の活性層 205 上に、上記ガリウム含有窒化物半導体層 202 を形成することもできる。このように、低温で単結晶を形成できる AMMONO 法を用いることにより結晶性回復と欠陥密度を低減させる他に素子構造の簡略化に役立てることもできる。

以下に本発明に係る実施例を示す。

尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1.

まず、2 インチ ϕ 、C 面を主面とした Si ドープ GaN 基板 1 を MOCVD 反応容器内にセットし、温度を 1050℃ にして、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアと TMG（トリメチルガリウム）を用いる。

(1) n型コンタクト層としてSiを $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGaNを
4 μm 、

(2) n型クラッド層として、アンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を25 Åと、Si
iを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaN層とを交互に繰り返し積層して総
5 膜厚1.2 μm の超格子を積層する。

(3) ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器（オートクレーブ）内
に配置させる。オートクレーブ（36 cm^3 ）内には、ウエハの他にはフィード
ストックとしてGaNを0.5 g、アンモニアを14.7 g、またミネライザ
ーとしてLiを0.036 g、準備して密閉する。このオートクレーブ内の温度
10 は500°C以下であって、高温領域と低温領域とを形成する。550°Cの高温領
域にはウエハを配置させ、450°Cの低温領域にはフィードストックのGaN、
Gaメタルを配置させる。このオートクレーブ内を密閉した状態で3日間放置す
る。これにより、低温条件で超臨界アンモニア中で単結晶GaNよりなる結晶性
回復層を100 Åの膜厚で成長させる。

(4) このウエハを取りだし、MOCVD反応容器内にセットし、温度を10
5 0°Cにしてn型光ガイド層としてアンドープGaNを0.2 μm 、

(5) 活性層としてSiドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層1
00 Åとアンドープ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる井戸層40 Åとを交互に積
層した、障壁層／井戸層／障壁層／井戸層／障壁層からなる総膜厚380 Åの量
20 子井戸層を積層する。

(6) p型光ガイド層としてアンドープGaN層を0.2 μm 、

(7) p型クラッド層としてアンドープ $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ 25 Åとアンド
ープGaN25 Åとを交互に積層した総膜厚0.6 μm の超格子層、

(8) p型コンタクト層としてMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型Ga
25 N層を150 Å、順次積層する。

積層後、MOCVD反応装置内を窒素雰囲気として、700°Cでウエハをアニ
ーリングし、p型の窒化物半導体層を更に低抵抗化する。

アニーリング後、ウエハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層
の表面にストライプ状の SiO_2 よりなる保護膜（マスク）を形成して、RIE

によりエッチングを行いストライプを形成して共振器端面及びn型コンタクト層の表面を露出させる。p型コンタクト層の表面に形成された SiO_2 保護膜（マスク）はウェットエッチングにより除去する。

5 次に、低温条件で超臨界アンモニア中で単結晶GaNよりなる端面膜を100 Åの膜厚でストライプの端面と側面及び露出されたp型コンタクト層の表面に成長させる。

次に、単結晶GaNからなる端面膜（省略可能）を形成した後、最上層のp型コンタクト層の上面に形成した単結晶GaNをエッチング除去した後、このp型コンタクト層の上面に幅1.5 µmのストライプ形状の SiO_2 マスクを形成し、
10 p型クラッド層の途中までエッチングすることにより、ストライプ部においてさらにリッジを形成する。このエッチングは、エッチング後のリッジの両側のp型クラッド層の膜厚が0.1 µmになるように行う。

以上のようにして幅1.5 µmのリッジ部を形成する。

次に、スパッタ法を用いて、 SiO_2 マスクの上から、ストライプ部の上面を
15 覆うように ZrO_2 膜を0.5 µmの膜厚で形成する。

その熱処理後、ストライプ部の上面において、リッジ部の側面及びリッジ部の両側のpクラッド層の表面に ZrO_2 膜から成る埋め込み層70を形成する。この ZrO_2 膜によってレーザ発振時の横モードを安定させることができる。

次に、p型コンタクト層にオーミック接触するようにNi/Auからなるp電
20 極80を形成し、上記成長基板1下にTi/Alからなるn電極90を形成する。次に、ウェーハを600℃で熱処理する。その後、p電極上にNi（1000 Å）-Ti（1000 Å）-Au（8000 Å）からなるパッド電極を形成する。そして、 SiO_2 と TiO_2 からなる反射膜100を形成した後、最後に、ウェハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。

25 以上のようにして得られる窒化物半導体レーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振を行えば、CODレベルの向上によりしきい値2.0 kA/cm²、100 mW、好ましくは200 mWの出力での発振波長405 nmの連続発振時間の向上が期待できる。

実施例 2.

実施例 1 において、成長基板である Si ドープ GaN 基板 1 を超臨界アンモニアを用いて形成する。その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

- 5 以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例 1 と同様、しきい値 2.0 kA/cm^2 、 100 mW の出力で発振波長 405 nm の連続発振での長寿命を期待できる。

実施例 3.

- 10 まず、2 インチ ϕ 、C 面を主面とした Si ドープ GaN 基板 1 を MOCVD 反応容器内にセットし、温度を 1050°C にして、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアと TMG（トリメチルガリウム）を用いる。

 (1) n 型コンタクト層として Si を $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした GaN を $4 \mu\text{m}$ 、

- 15 (2) n 型クラッド層として、アンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を 25 \AA と、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 GaN 層とを交互に繰り返し積層して総膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ の超格子を積層する。

 (3) 次に n 型光ガイド層としてアンドープ GaN を $0.2 \mu\text{m}$ 、

- (4) 活性層として Si ドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層 100 \AA とアンドープ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる井戸層 40 \AA とを交互に積層した、障壁層／井戸層／障壁層／井戸層／障壁層からなる総膜厚 380 \AA の量子井戸層を積層する。
- 20

 (5) その後、第 1 の p 型窒化物半導体層として p 型光ガイド層であるアンドープ GaN 層を $0.2 \mu\text{m}$ の膜厚で形成する。

- 25 (6) 次に、電流投入領域以外をエッチングにより除去する（図 4 B）。

 (7) ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器（オートクレーブ）内に配置させる。オートクレーブ（ 36 cm^3 ）内には、ウエハの他にはフィードストックとして Al を 0.5 g 、アンモニアを 14.7 g 、またミネライザーとして Li を 0.036 g 、準備して密閉する。このオートクレーブ内の温度は

5 5 0 0℃以下であって、高温領域と低温領域とを形成する。5 5 0℃の高温領域にはウェハを配置させ、4 5 0℃の低温領域にはフィードストックのA l メタルを配置させる。このオートクレーブ内を密閉した状態で3日間放置する。これにより、低温条件で超臨界アンモニア中で電流狭窄層5をA l Nを1 0 0 Åの膜厚で成長させる。

(8) このウェハを取りだし、MOCVD反応容器内にセットし、温度を1 0 5 0℃にして第2のp型窒化物半導体層であるp型クラッド層をアンドープA l_{0.16}G a_{0.84}N 2 5 ÅとアンドープG a N 2 5 Åとを交互に積層した総膜厚0.6 μmの超格子層、

10 (9) p型コンタクト層としてMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型G a N層を1 5 0 Å、順次積層する。

積層後、MOCVD反応装置内を窒素雰囲気として、7 0 0℃でウェハをアニーリングし、p型の窒化物半導体層を更に低抵抗化する。

アニーリング後、ウェハを反応容器から取り出す。

15 次に、単結晶G a Nからなる端面膜（省略可能）を出射端面に形成した後、最上層のp型コンタクト層の上面に形成した単結晶G a Nをエッチング除去した後、このp型コンタクト層の上面にオーミック接触するようにN i /A uからなるp電極8 0を形成し、上記成長基板1下にT i /A lからなるn電極9 0を形成する。次に、ウェーハを6 0 0℃で熱処理する。その後、p電極上にN i (1 0 0 0 Å) - T i (1 0 0 0 Å) - A u (8 0 0 0 Å) からなるパッド電極を形成する。そして、S i O₂とT i O₂からなる反射膜1 0 0を形成した後、最後に、ウェハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。

20 以上のようにして得られる窒化物半導体レーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振を行えば、CODレベルの向上によりしきい値2. 0 k A / c m²、1 0 0 mW、好ましくは2 0 0 mWの出力での発振波長4 0 5 n mの連続発振時間の向上が期待できる。

25 以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例1と同様、しきい値2. 0 k A / c m²、1 0 0 m Wの出力で発振波長4 0 5 n mの連続発振での長寿命を期待できる。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明に係る窒化物半導体発光素子は、超臨界アンモニアを用いて得られるガリウム含有窒化物半導体層を有することで、4元混晶や3元混晶層を形成後に低下する結晶性を回復させることができる。そのため、寿命特性、耐電流特性に優れたレーザ素子を提供できる。

5

また、バルク単結晶から分極のない窒化物A面またはM面を切り出し、その面をエピ成長面として成長基板を準備し素子形成すれば、活性層が分極の影響を受けず、発光のレッドシフト、再結合の低下および閾値電流の上昇の原因など性能劣化の原因のないレーザ素子を提供することができる。

10

また、電流狭窄層を低温成長で形成できれば、素子劣化を生じずレーザ素子を形成することができ、更にリッジ形成工程を省略することができる。

さらにまた、窒化物層を低温で単結晶として形成できるので、活性層がInを含む場合にもこれを劣化、またはこれに損傷を与えることないので、素子の機能および寿命を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、上記窒化物半導体層中の3元または4元窒化物層の上に超臨界アンモニア法を用いて形成されたガリウム含有窒化物半導体層を有することを特徴とする発光素子構造。
2. 上記成長基板が、超臨界アンモニア法を用いて形成されたガリウム含有窒化物のバルク単結晶であることを特徴とする請求項1記載の発光素子構造。
3. 上記成長基板はガリウム含有窒化物のバルク単結晶のA面、M面、R面、C面、 $\{1-10n$ (n は自然数) $\}$ 、 $\{11-2m$ (m は自然数) $\}$ から選ばれる面を少なくとも表面に有する請求項1または2記載の発光素子構造。
4. 上記成長基板が、窒化物半導体と異なる基板であることを特徴とする請求項1記載の発光素子構造。
5. 上記成長基板は欠陥密度が $10^6/\text{cm}^2$ 以下である請求項1記載の発光素子構造。
6. 基板上に直接または $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) バッファ層を介して上記n型半導体層が積層されてなることを特徴とする請求項1記載の発光素子構造。
7. 上記基板が、異種基板上に超臨界アンモニア法を用いてガリウム含有窒化物を成長させた複合基板（テンプレート）である請求項1記載の発光素子構造。
8. 成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、超臨界アンモニア法を用いて形成された不純物をドーブした単結晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる層を有することを特徴とする発光素子構造。
9. 成長基板上にn型窒化物半導体層とInを含む窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、超臨界アンモニア法を用いて形成された高抵抗の単結晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる層を電流狭窄層として有することを特徴とする発光素子構造。
10. 前記活性層は、少なくとも1つのInGaIn井戸層またはInAlGaIn井戸層を含む量子井戸構造である請求項8または9記載の発光素子構造。
11. 前記発光素子が半導体レーザ素子であって、バルク単結晶のガリウム含有

窒化物半導体基板のA面、又はM面上に形成され、共振器出射面がM面、又はA面である請求項1，8または9に記載の発光素子構造。

図 1

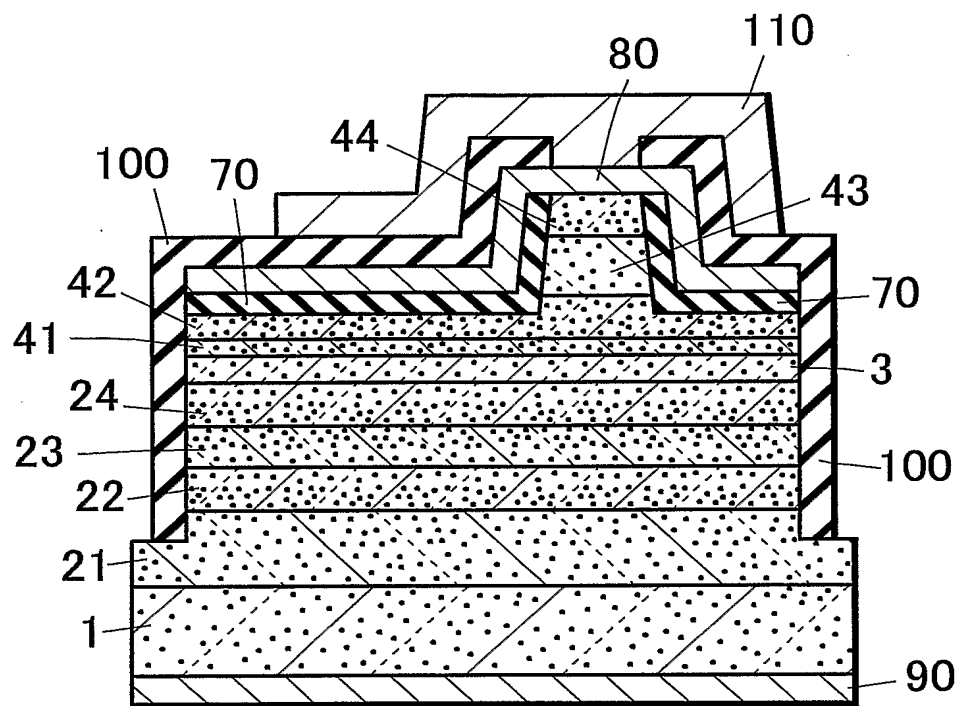


図 2 A

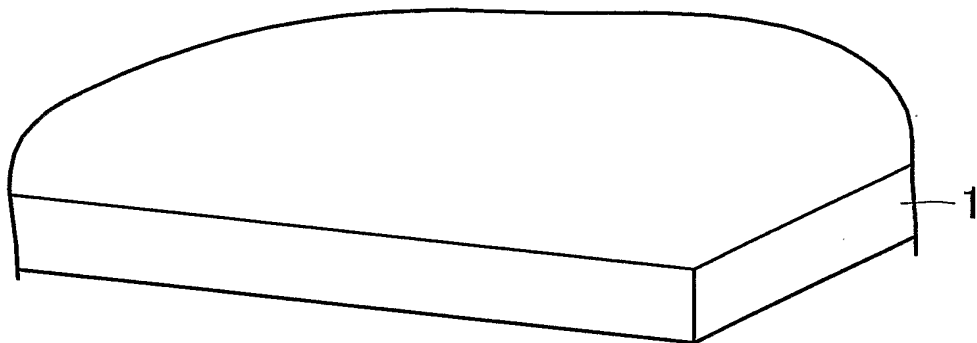


図 2 B

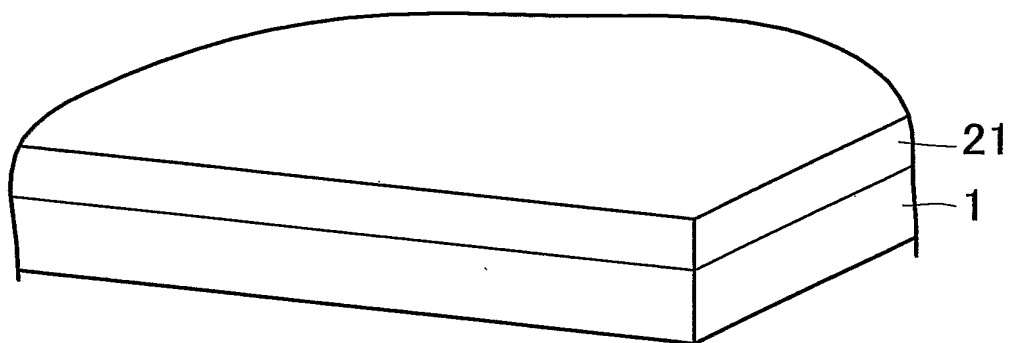


図 2 C

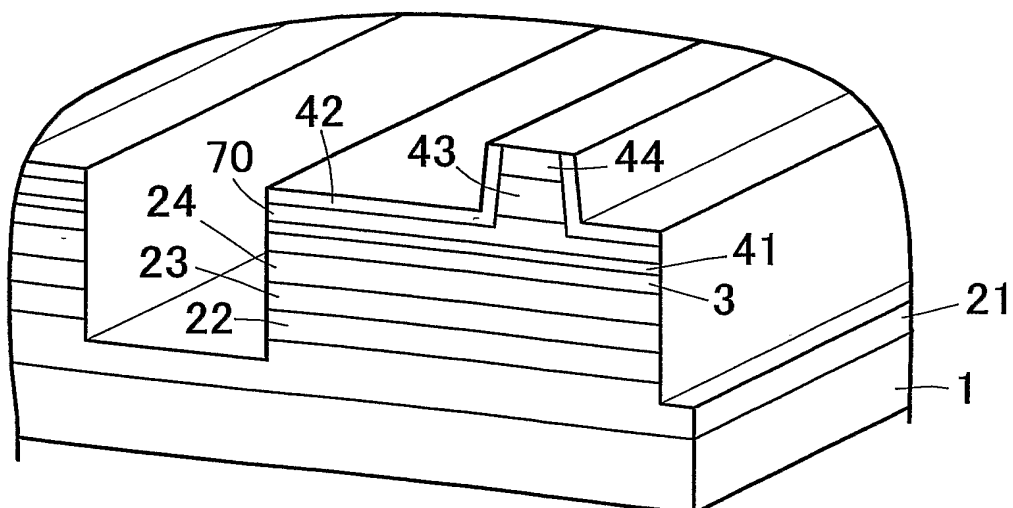


図 2 D

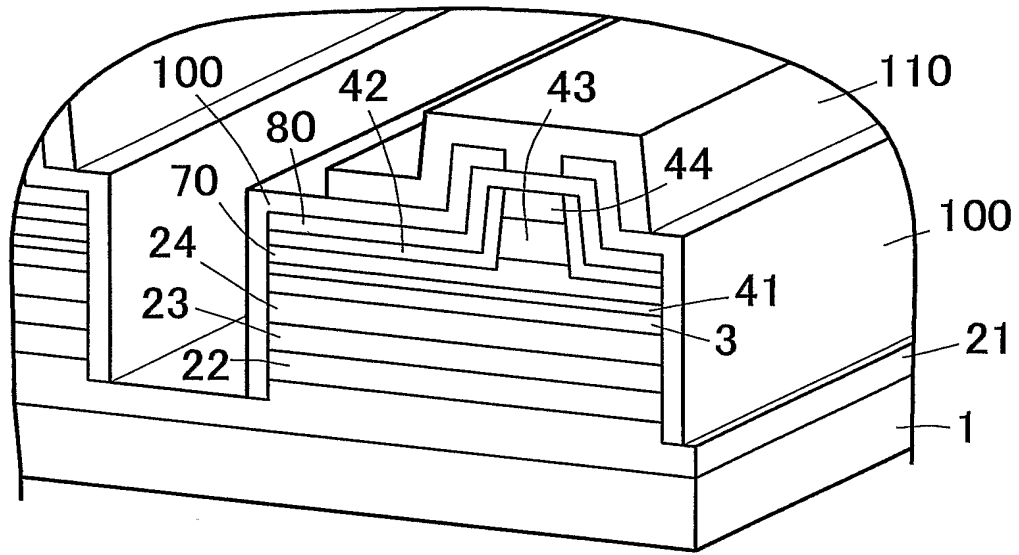


図 2 E

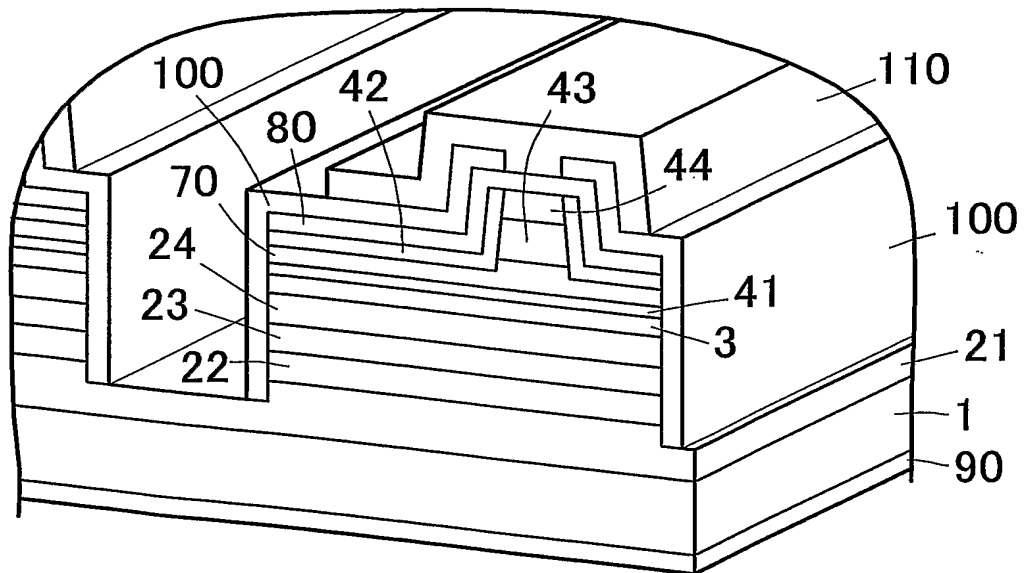


図 3 A

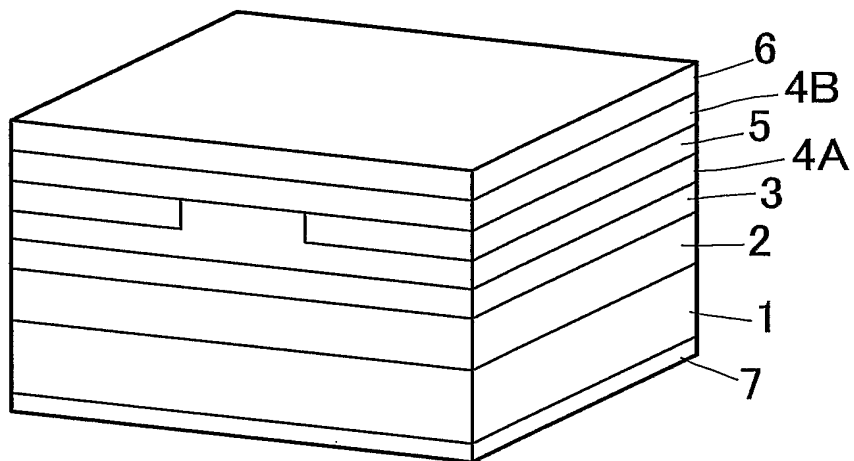


図 3 B

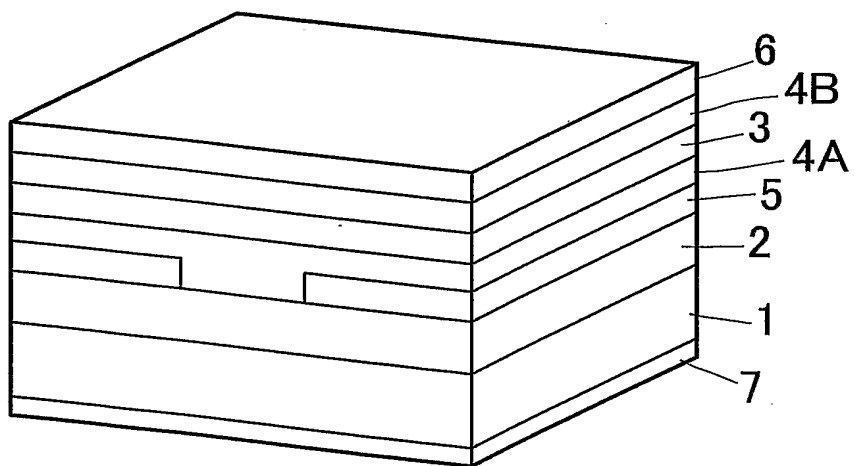


図 4 A

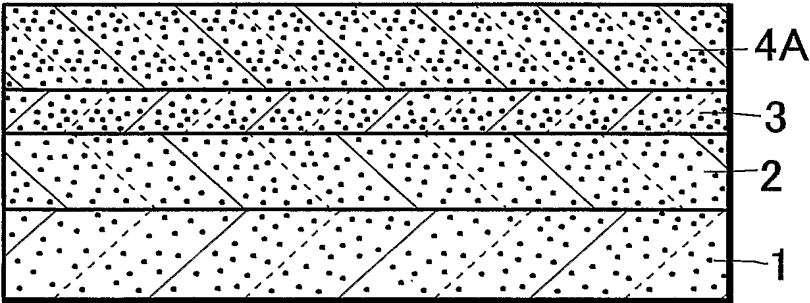


図 4 B

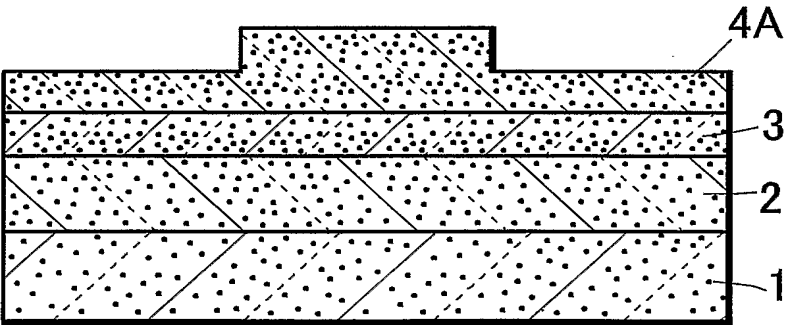


図 4 C

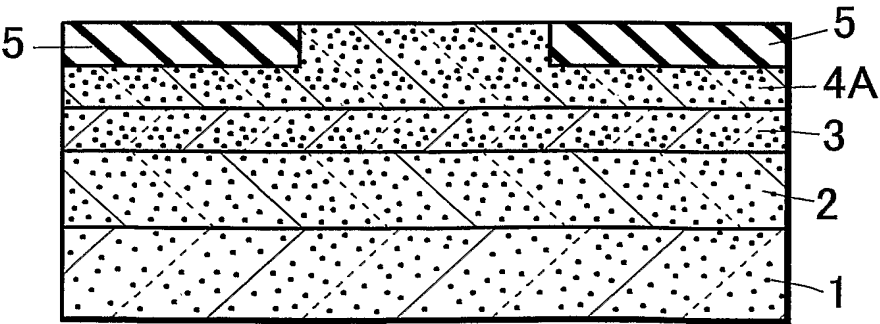


図 4 D

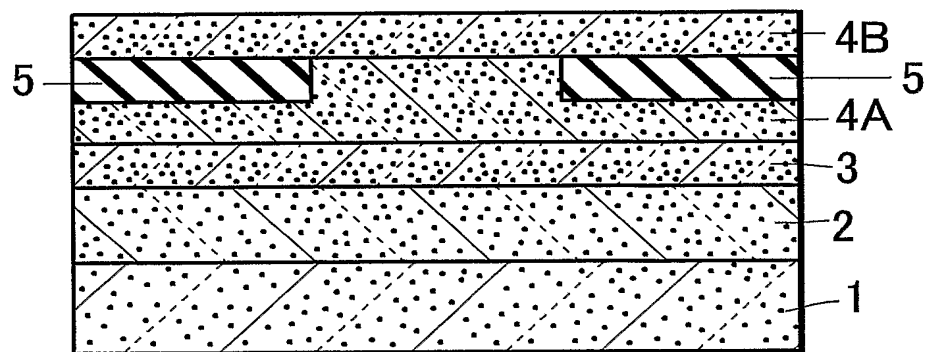


図 4 E

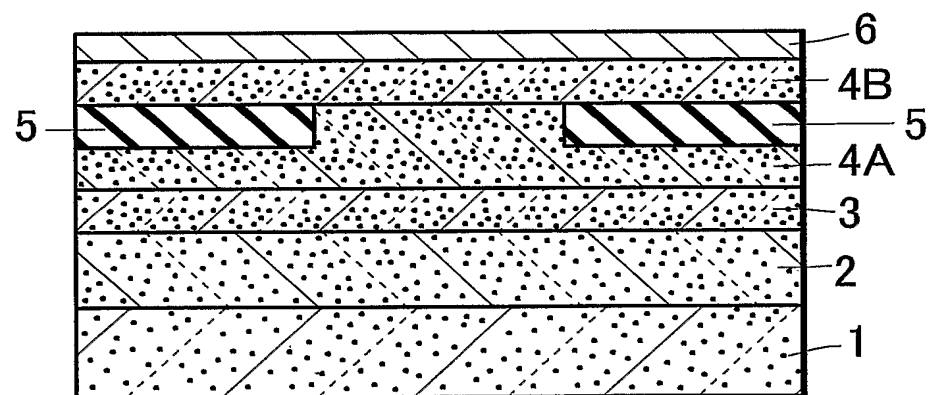


図 4 F

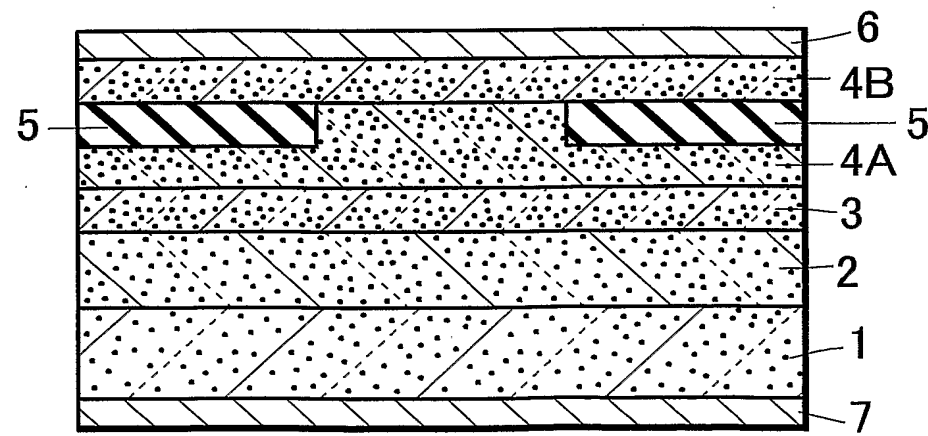


図 5

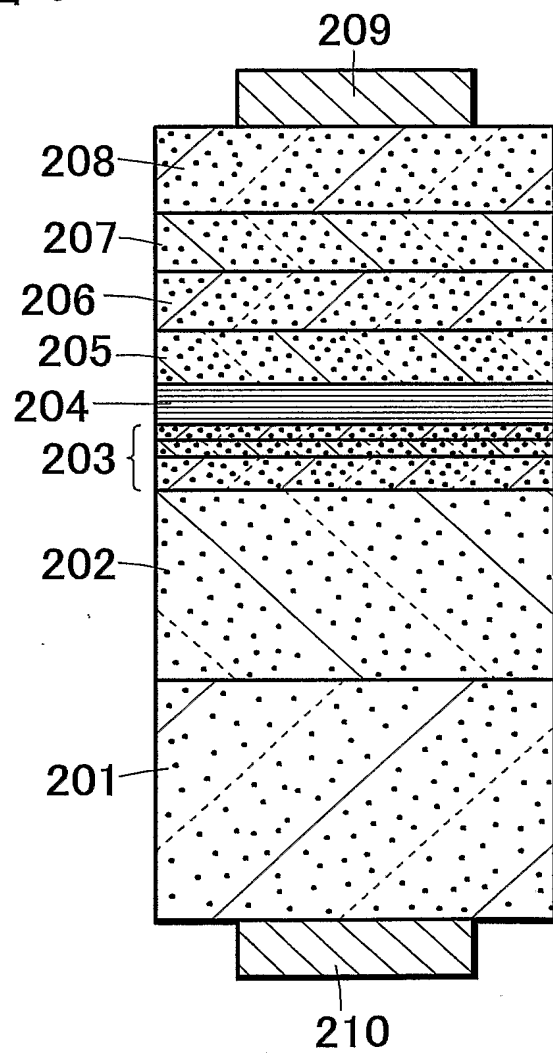


図 6

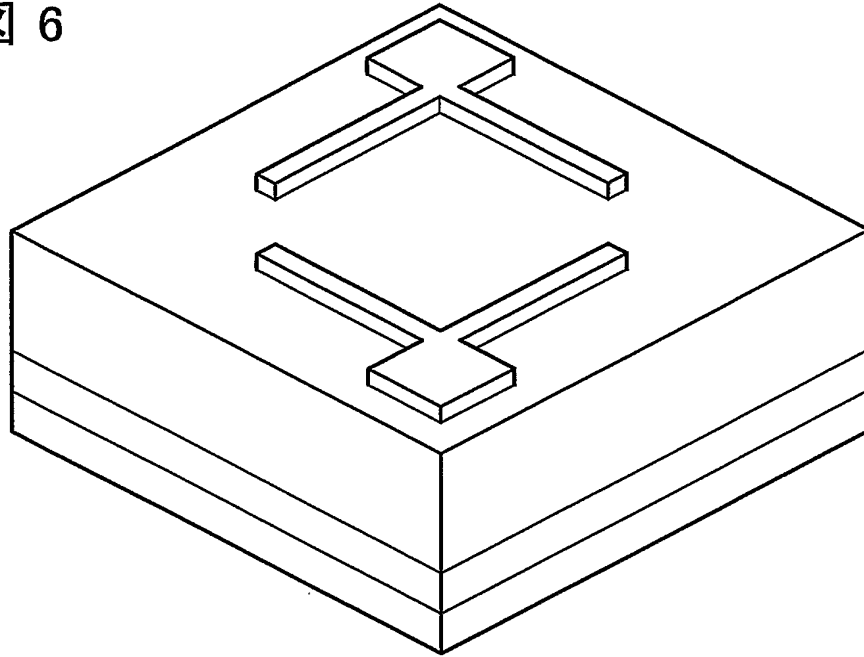


図 7

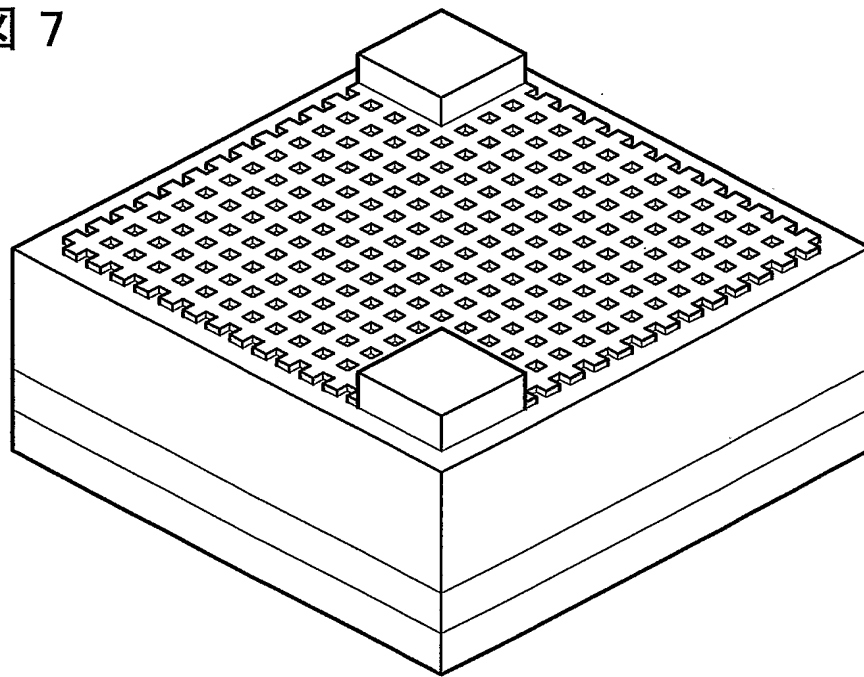


図 8

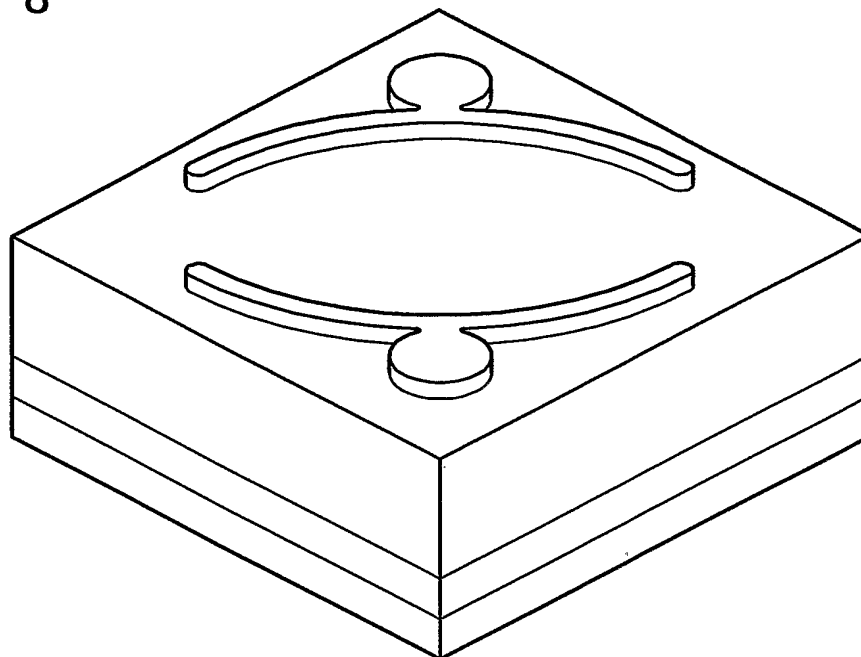
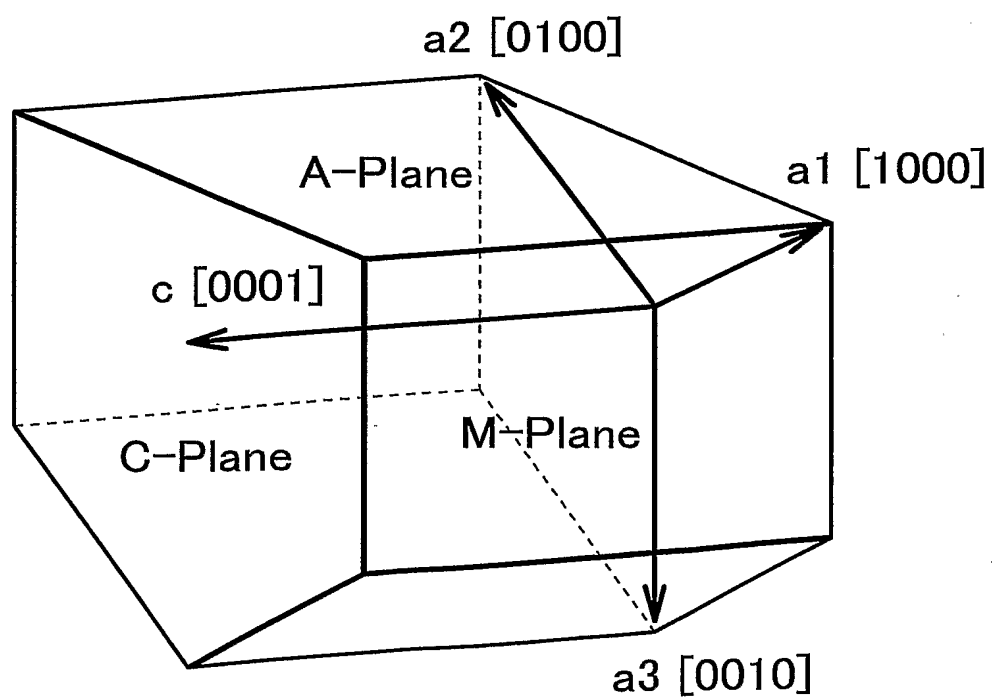


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01S5/323, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01S5/323, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-216494 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2001-342100 A (Toshiba Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	R. DWILINSKI et al., "On GaN Crystallization by Ammonothermal Method", Vol.90, No.4, Acta.Physica. Polonica.A, 1996, pages 763 to 766	1-11
A	K.PAKULA et al., "Growth of GaN Metalorganic Chemical Vapor Deposition Layers on GaN Single Crystals", Vol.88, No.5, Acta.Physica.Polonica.A, 1995, pages 861 to 864	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 March, 2003 (20.03.03)Date of mailing of the international search report
08 April, 2003 (08.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01S5/323, H01L33/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01S5/323, H01L33/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公案 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JICSTファイル (JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2000-216494 A (三洋電機株式会社) 2000.08.04 全文、全図 ファミリーなし	1-11	
A	JP 2001-342100 A (株式会社東芝) 2001.12.11 全文、全図 ファミリーなし	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 20.03.03		国際調査報告の発送日 08.04.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 金高 敏康	2K 9712
		電話番号 03-3581-1101	内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	R. DWILINSKI et al., 'ON GaN CRYSTALLIZATION BY AMMONOTHERMAL METHOD' , Vol. 90, No. 4, ACTA PHYSICA POLONICA A, 1996, p. 763-766	1-11
A	K. PAKULA et al., 'GROWTH OF GaN METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION LAYERS ON GaN SINGLE CRYSTALS' , Vol. 88, No. 5, ACTA PHYSICA POLONICA A, 1995, p. 861-864	1-11